

## Alkoxysilanterminierte Prepolymere

Die Erfindung betrifft alkoxysilanterminierte Prepolymere und die Prepolymere enthaltende Massen.

5  
Prepolymersysteme, die über reaktive Alkoxysilylgruppen verfügen, sind seit langem bekannt und werden vielfach zur Herstellung von elastischen Dicht- und Klebstoffen im Industrie- und Baubereich verwendet. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit und geeigneten Katalysatoren sind diese alkoxysilantermierten  
10 Prepolymere bereits bei Raumtemperatur in der Lage, unter Abspaltung der Alkoxygruppen und Ausbildung einer Si-O-Si-Bindung miteinander zu kondensieren. Somit lassen sich diese Prepolymere u.a. als einkomponentige Systeme verwenden, welche  
15 den Vorteil einer einfachen Handhabung besitzen, da keine zweite Komponente zudosiert und eingemischt werden muß.

Ein weiterer Vorteil von alkoxysilanterminierten Prepolymeren besteht in der Tatsache, daß bei der Härtung weder Säuren noch  
20 Oxime oder Amine freigesetzt werden. Anders als bei Kleb- oder Dichtstoffen auf Isocyanatbasis entsteht auch kein CO<sub>2</sub>, das als gasförmige Komponente zu einer Blasenbildung führen kann. Anders als isocyanatbasierende Systeme sind alkoxysilanterminierte Prepolymermischungen auch toxikologisch in jedem Falle  
25 unbedenklich. Je nach Gehalt an Alkoxysilangruppen und deren Aufbau bilden sich bei der Härtung dieses Prepolymertyps hauptsächlich langkettige Polymere (Thermoplaste), relativ weitmaschige dreidimensionale Netzwerke (Elastomere) oder aber hochvernetzte Systeme (Duroplaste).

30  
Alkoxysilanterminierte Prepolymere können aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein. Üblicherweise besitzen diese Prepolymere ein organisches Rückgrat, d.h. sie sind beispielsweise aus Polyurethanen, Polyethern, Polyestern, Polyacrylaten,  
35 Polyvinylestern, Ethylen-Olefincopolymeren, Styrol-Butadiencopolymeren oder Polyolefinen aufgebaut, beschrieben u.a. in EP 0 372 561, EP 0 269 819, WO 00/37533, US 6,207,766 und US

3,971,751. Daneben sind aber auch Systeme weit verbreitet, deren Rückgrat ganz oder zumindest zum Teil aus Organosiloxanen besteht, beschrieben u.a. in WO 96/34030 und US 5,254,657).

5 Bei einem besonders vorteilhaften Herstellverfahren für alkoxysilanterminierte Prepolymere wird von Polyolen, z.B. von Polyether- oder Polyesterpolyolen, ausgegangen, die in einem ersten Reaktionsschritt mit einem Überschuß eines Di- oder Polyisocyanates umgesetzt werden. Anschließend werden die dabei  
10 erhaltenen isocyanatterminierten Prepolymere mit einem  $\gamma$ -amino-propylfunktionellen Alkoxysilan zu dem gewünschten alkoxysilanterminierten Prepolymer umgesetzt. Derartige Systeme sind beispielsweise in EP 1 256 595, EP 0 569 360 oder EP 0 082 528 oder DE 198 49 817 beschrieben.

15 Derartige Systeme besitzen jedoch noch mehrere Nachteile. Einen Nachteil stellt dabei deren nur mäßige Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit dar, sowohl in Form von Luftfeuchtigkeit als auch in Form von gegebenenfalls zugesetztem Wasser. Um auch bei  
20 Raumtemperatur eine hinreichende Härtungsgeschwindigkeit zu erreichen, ist daher der Zusatz eines Katalysators unbedingt erforderlich. Das ist vor allem deshalb problematisch, da die in der Regel als Katalysatoren eingesetzten zinnorganischen Verbindungen toxikologisch bedenklich sind. Zudem enthalten die  
25 Zinnkatalysatoren oftmals auch noch Spuren hochtoxischer Tributylzinnderivate.

Besonders problematisch ist die relativ geringe Reaktivität der alkoxysilanterminierten Prepolymersysteme, wenn keine  
30 Methoxysilylterminierungen sondern die nochmals unreaktiveren Ethoxysilylterminierungen verwendet werden. Gerade ethoxysilylterminierte Prepolymere wären jedoch in vielen Fällen besonders vorteilhaft, weil bei ihrer Aushärtung lediglich Ethanol als Spaltprodukt freigesetzt wird.

35 Um dieses Problem zu umgehen, wurde bereits nach zinnfreien Katalysatoren gesucht. Denkbar sind hier vor allem titanhaltige Katalysatoren, z.B. Titan-tetra-isopropoxylat oder Bis-

(acetylacetonato)-diisobutyrtitanat (beschrieben u.a. in EP 0 885 933). Allerdings besitzen diese Titankatalysatoren den Nachteil, daß sie nicht gemeinsam mit zahlreichen stickstoffhaltigen Verbindungen eingesetzt werden können, da letztere hier als Katalysatorgifte wirken. Die Verwendung von stickstoffhaltigen Verbindungen, z.B. als Haftvermittler, wäre in vielen Fällen jedoch wünschenswert. Zudem dienen Stickstoffverbindungen, z.B. Aminosilane, in vielen Fällen als Edukte bei der Herstellung der silanterminierten Prepolymere.

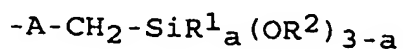
Einen großen Vorteil können daher alkoxysilanterminierte Prepolymersysteme darstellen, wie sie in DE 101 42 050, DE 101 39 132, DE 21 55 259, DE 21 55 258, DE 1 905 100 und DE 1 812 564 beschrieben sind. Diese Prepolymere zeichnen sich dadurch aus, daß sie Alkoxysilylgruppen enthalten, die nur durch einen Methylspacer von einem elektronegativen Heteroatom mit mindestens einem freien Elektronenpaar getrennt sind, d.h. von einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom. Dadurch besitzen diese Prepolymere eine extrem hohe Reaktivität gegenüber (Luft-)Feuchtigkeit, so daß sie zu Prepolymerabmischungen verarbeitet werden können, die auch mit wenig oder sogar ohne Katalysatoren auskommen können, die Titan, Zinn oder weitere (Schwer-)Metalle enthalten, und dennoch bei Raumtemperatur mit hinreichend kurzen Klebfreizeiten bzw. mit hinreichend hoher Geschwindigkeit aushärten.

Alle alkoxysilanterminierten Prepolymere des Standes der Technik weisen jedoch den Nachteil auf, daß sie bei einer Aushärtung nur zu Massen mit einer mäßigen Reißfestigkeit und/oder Reißdehnung führen. Ausnahme stellen hier lediglich Systeme mit einem hohen Gehalt an Harnstoffeinheiten im Prepolymer dar, wie sie in DE 21 55 259 oder DE 21 55 258 beschrieben werden. Dieser hohe Gehalt an Harnstoffeinheiten führt jedoch dazu, daß diese Prepolymere bereits im unvernetzten Zustand fest sind und nur in stark verdünnten Lösungen mit einem Feststoffgehalt  $\ll 50$  % handhabbar sind. Derartige Prepolymerlösungen sind für die meisten Anwendungen völlig ungeeignet.

Silanvernetzende Abmischungen, die zu Massen mit hoher Reißfestigkeit und Bruchdehnung aushärten, werden vor allem bei Klebstoffanwendungen gefordert. Ein Ansatz zur Verbesserung der Reißfestigkeit von alkoxysilanvernetzenden Klebstoffen kann der Einsatz von optimierten Füllstoffgemischen darstellen, die in das alkoxysilanterminierte Polymer eingearbeitet werden. Ein derartiges Verfahren wird in EP 1 256 595 beschrieben. Hier werden einem alkoxysilanterminierten Prepolymer eine bestimmte Rußsorte sowie feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat zugemischt. Mit diesem System konnten zwar hervorragende Reißdehnungen von 4,5 - 5,9 MPa erreicht werden, die erzielbaren Bruchdehnungen hingegen waren mit 250 - 300 % jedoch noch sehr mäßig. Zudem lassen sich mit derartigen rußgefüllten Massen lediglich schwarze Klebstoffe herstellen. Andere Farben, obgleich oftmals erwünscht, sind nicht möglich. Außerdem kann es, z.B. wenn man aus optischen Gründen transparente Massen erhalten will, wünschenswert sein, ganz auf Füllstoffe zu verzichten. Ein weiterer Nachteil der in EP 1 256 595 beschriebenen Massen ist zudem die oben bereits beschriebene mäßige Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit, besonders gegenüber Luftfeuchtigkeit.

Daher verbleibt die Anforderung, nicht nur Abmischungen aus silanterminierten Prepolymere, sondern die auch silanterminierten Prepolymere selbst gegenüber dem Stand der Technik zu verbessern. Diese verbesserten Prepolymere sollen sich nicht nur durch eine hohe Reaktivität gegenüber Luftfeuchtigkeit auszeichnen, sondern auch unabhängig von den verwendeten Füllstoffen eine verbesserte Reißfestigkeit sowie eine erheblich verbesserte Bruchdehnung aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind Prepolymere (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel [1]



[1],

wobei

A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-, -S-,  
-(R<sup>3</sup>)N-, -O-CO-N(R<sup>3</sup>)-, -N(R<sup>3</sup>)-CO-O-, -NH-CO-NH-, -N(R<sup>4</sup>)-CO-  
NH-, -NH-CO-N(R<sup>4</sup>)-, -N(R<sup>4</sup>)-CO-N(R<sup>4</sup>)-,

5 R<sup>1</sup> einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-,  
Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10  
Kohlenstoffatomen,

R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω-  
Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

10 R<sup>3</sup> Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten  
cyclischen, linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl-  
oder -Alkenylrest oder einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Arylrest,

R<sup>4</sup> einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen,  
linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder -

15 Alkenylrest oder einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Arylrest und

a den Wert 0, 1 oder 2 bedeuten,

wobei die Prepolymere (A) erhältlich sind durch Umsetzung von  
isocyanatfunktionellen Prepolymeren (A1) mit

20 Alkoxysilanen (A2), die über mindestens eine isocyanatreaktive  
Gruppe verfügen,

sowie gegebenenfalls weiteren Komponenten,

mit der Maßgabe, daß die Alkoxysilane (A2) im Überschuß  
eingesetzt werden, so daß ein Verhältnis von isocyanatreaktiven  
Gruppen zu Isocyanatgruppen von mindestens 1,2:1 besteht.

25 Die so hergestellten Prepolymere (A) zeigen eine hohe  
Reaktivität gegenüber Luftfeuchtigkeit. Sie weisen nach der  
Vernetzung eine erheblich verbesserte Reißfestigkeit sowie eine  
erheblich verbesserte Bruchdehnung auf. Auch Massen (M), die  
30 die silanterminierten Prepolymere (A) enthalten, zeigen  
unabhängig von gegebenenfalls verwendeten Füllstoffen die  
verbesserte Reißfestigkeit und Bruchdehnung.

Die Prepolymere (A) sind isocyanatfrei. Zudem zeichnen sie sich  
35 durch die Tatsache aus, daß sie Alkoxysilylgruppen der

allgemeinen Formel [1] enthalten, die nur durch einen Methylspacer von einem elektronegativen Heteroatom mit mindestens einem freien Elektronenpaar getrennt sind. Dadurch besitzen die Prepolymere (A) eine extrem hohe Reaktivität gegenüber (Luft-) Feuchtigkeit, so daß sie zu Polymerabmischungen (M) verarbeitet werden können, die auch mit wenig oder sogar ohne Zinnkatalysator, bevorzugt ohne Zinn- oder Titankatalysator, besonders bevorzugt ganz ohne schwermetallhaltigen Katalysator bei Raumtemperatur mit hinreichend kurzen Klebfreizeiten bzw. mit hinreichend hoher Geschwindigkeit aushärten.

Als Reste  $R^1$  werden Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen bevorzugt. Bei den Resten  $R^2$  handelt es sich bevorzugt um Methyl- oder Ethylgruppen und als Rest  $R^3$  wird Wasserstoff bevorzugt, während es sich bei den Resten  $R^4$  bevorzugt um Alkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl- und Phenylreste handelt.

Besonders bevorzugt sind alkoxysilylterminierte Prepolymere (A), deren vernetzbare Alkoxysilylgruppen durch einen Methylspacer von einer Urethan- oder Harnstoffgruppen getrennt sind, d.h. Polymere (A) der allgemeinen Formel [1], bei denen A ausgewählt wird aus den Gruppen  $-NH-CO-O-$  und  $-NH-CO-N(R^3)-$ .

Bei der Herstellung der Prepolymere (A) wird die Alkoxysilankomponente (A2) bevorzugt in einem Überschuß eingesetzt, so daß ein Verhältnis von isocyanatreaktiven Gruppen zu Isocyanatgruppen von 1,4:1 bis 4:1, insbesondere 1,5:1 bis 2,5:1 besteht.

Besonders günstige Eigenschaften weisen dabei Prepolymere (A) auf, die mit Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] terminiert sind, wenn diese Alkoxysilylgruppen zu mindestens 50 %, insbesondere mindestens 70 % aus Dialkoxysilylgruppen ( $a = 1$ ) bestehen. Prepolymere (A), die ausschließlich

Dialkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] enthalten, sind nicht nur besonders bevorzugt sondern auch logistisch einfach zugänglich, da zur ihrer Herstellung lediglich ein Silantyp (A4) benötigt wird.

5

Die Hauptketten der alkoxysilanterminierten Polymere (A) können verzweigt oder unverzweigt sein, wobei unverzweigte oder nur schwach verzweigte Hauptketten bevorzugt werden. Die mittleren Kettenlängen können beliebig, entsprechend der jeweils  
10 gewünschten Eigenschaften sowohl der unvernetzten Mischung als auch der ausgehärteten Masse, angepaßt werden.

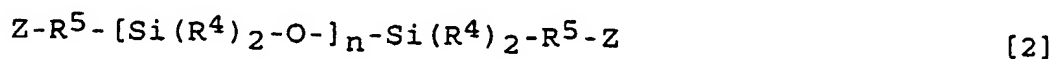
Bei der Herstellung der Prepolymere (A) werden als isocyanatfunktionelle Prepolymere (A1) bevorzugt  
15 urethangruppenhaltige Prepolymere eingesetzt, wie sie durch eine Umsetzung von Polyolen (A11) und mit Di- oder Polyisocyanaten (A12) erhältlich sind.

Als Polyolkomponente (A11) für die Herstellung der  
20 isocyanatfunktionellen Prepolymere (A1) können prinzipiell sämtliche Polyole mit einem bevorzugten mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1000 bis 25000 eingesetzt werden. Dabei kann es sich beispielsweise um hydroxylfunktionelle Polyether, Polyester, Polyacrylate und -methacrylate, Polycarbonate,  
25 Polystyrole, Polysiloxane, Polyamide, Polyvinylester, Polyvinylhydroxide oder Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polybutadien, Ethylen-Olefincopolymere oder Styrol-Butadiencopolymere handeln.

30 Bevorzugt werden Polyole (A11) mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 2000 bis 25000, besonders bevorzugt von 4000 bis 20000 eingesetzt. Besonders geeignete Polyole (A11) sind aromatische und/oder aliphatische Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben  
35 sind. Die als Polyole (A11) eingesetzten Polyether und/oder Polyester können dabei sowohl linear als auch verzweigt sein, wobei jedoch unverzweigte, lineare Polyole bevorzugt werden.

Zudem können Polyole (A11) auch Substituenten wie z.B. Halogenatome besitzen.

Ebenso können als Polyole (A11) auch hydroxyalkyl- oder  
5 aminoalkylterminierte Polysiloxane der allgemeinen Formel [2]



eingesetzt werden, in der

10  $\text{R}^5$  einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,  
bevorzugt Methylreste,

$\text{R}^6$  eine verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffkette  
mit 1-12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt n-Propyl,

$n$  eine Zahl von 1 bis 3000, bevorzugt eine Zahl von 10 bis  
15 1000 und

$\text{Z}$  eine OH- oder  $\text{NHR}^3$ -Gruppe bedeuten

und  $\text{R}^3$  die bei der allgemeinen Formel [1] angegebene Bedeutung  
aufweist.

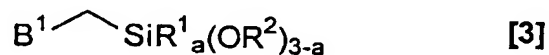
20 Selbstverständlich ist auch der Einsatz beliebiger Mischungen  
der verschiedenen Polyoltypen möglich. Besonders bevorzugt  
werden jedoch lineare Polyetherpolyole als Polyole (A11)  
verwendet, wobei vor allem Polypropylenglycole eine besonders  
hohe Eignung zeigen.

25 Als Di- oder Polyisocyanate (A12) für die Herstellung der  
isocyanatfunktionellen Prepolymere (A1) können prinzipiell  
sämtliche gebräuchlichen Isocyanate eingesetzt werden, wie sie  
in der Literatur vielfach beschrieben sind. Gängige Diiso-  
30 cyanate (A12) sind beispielsweise Diisocyanatodiphenylmethan  
(MDI), sowohl in Form von rohem oder technischem MDI als auch  
in Form reiner 4,4' bzw. 2,4' Isomeren oder deren Mischungen,  
Tolylendiisocyanat (TDI) in Form seiner verschiedenen  
Regioisomere, Diisocyanatonaphthalin (NDI), Isophorondiiso-  
35 cyanat (IPDI), perhydriertes MDI (H-MDI) oder auch von  
Hexamethylendiisocyanat (HDI). Beispiele für Polyisocyanate



(A3) sind polymeres MDI (P-MDI), Triphenylmethantriisocyanat oder Isocyanurat- oder Biuret-triisocyanate. Sämtliche Di- und/oder Polyisocyanate (A12) können einzeln oder auch in Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden jedoch ausschließlich Diisocyanate eingesetzt. Falls die UV-Stabilität der Prepolymere (A) oder der aus diesen Prepolymeren hergestellten ausgehärteten Materialien auf Grund der jeweiligen Anwendung von Bedeutung ist, werden bevorzugt aliphatische Isocyanate als Komponente (A12) verwendet.

Als Alkoxysilane (A2) für die Herstellung der Prepolymere (A) können prinzipiell sämtliche Alkoxysilane eingesetzt werden, die über eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen. Die Alkoxysilane dienen zum Einbau der Alkoxysilylterminierungen in die Prepolymere (A). Als Alkoxysilane (A2) werden dabei vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, welche ausgewählt werden aus Silanen der allgemeinen Formeln [3]



wobei

$B^1$  eine OH-, SH-,  $NH_2$ - oder eine  $HR^3N$ -Gruppe bedeutet und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und a die bei der allgemeinen Formel [1] angegebenen Bedeutungen aufweisen.

$B^1$  ist die isocyanatreaktive Gruppe. Als Gruppe  $B^1$  ist die  $HR^3N$ -Gruppe bevorzugt. Die Prepolymere (A) weisen dann eine hohe Härtungsgeschwindigkeit auf.

Dabei können einzelne Silane (A2) sowie auch Mischungen verschiedener Silane (A2) eingesetzt werden. Die entsprechenden Silane lassen sich durch eine Reaktion aus Chlormethyltrialkoxysilan, Chlormethyldialkoxymethylsilan oder Chloralkoxydimethylsilan mit einem Amin der Formel  $NH_2R^3$ , d.h. aus sehr einfachen und preiswerten Edukten, problemlos in nur einem Reaktionsschritt herstellen.

Die Herstellung der Prepolymere (A) erfolgt durch ein einfaches Zusammengeben der beschriebenen Komponenten, wobei gegebenenfalls noch ein Katalysator zugegeben und/oder bei  
5 erhöhter Temperatur gearbeitet werden kann.

Bei einem bevorzugten Verfahren wird zunächst eine Polyolkomponente (A11) mit einer Di- und/oder Polyisocyanatkomponente (A12) sowie gegebenenfalls weiteren Komponenten  
10 umgesetzt. Ob der relativ hohen Exothermie dieser Reaktionen kann es dabei vorteilhaft sein, die einzelnen Komponenten sukzessive zuzugeben, um die freiwerdende Wärmemenge besser kontrollieren zu können. Anschließend wird das dabei erhaltene isocyanatterminierte Prepolymer (A1) mit der Alkoxysilankomponente (A2) sowie gegebenenfalls weiteren Komponenten  
15 umgesetzt. Wie beschrieben wird die Alkoxysilankomponente (A2) im Überschuß eingesetzt. Bevorzugt wird dabei die Komponente (A2) unter starkem Rühren in einem Guß oder zumindest sehr zügig, d.h. innerhalb weniger Minuten zugegeben, so daß die Zeitspanne, in der die Komponente (A2) im Unterschluß vorliegt,  
20 auf wenige Minuten beschränkt ist. Alternativ ist es auch möglich die Komponente (A2) im Überschuß vorzulegen und die Komponenten (A1) zuzugeben. Prinzipiell ist auch eine kontinuierliche Prepolymerherstellung, z.B. in einem  
25 Röhrenreaktor, vorstellbar. Eine gesonderte Reinigung oder sonstige Aufarbeitung des Prepolymers (A) ist in der Regel nicht erforderlich.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die  
30 Konzentrationsverhältnisse während der Prepolymerherstellung sowie die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß mindestens 70 %, bevorzugt mindestens 80 %, insbesondere mindestens 90 % der Kettenenden der Prepolymere (A) mit Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel (1) terminiert sind.

35

Die bei der Herstellung der Prepolymere (A) auftretenden Reaktionen zwischen Isocyanatgruppen und isocyanatreaktiven Gruppen können gegebenenfalls durch einen Katalysator

beschleunigt werden. Bevorzugt werden dabei dieselben Katalysatoren eingesetzt, die unten auch als Härtungskatalysatoren (C) aufgeführt sind. Gegebenenfalls ist es sogar möglich, daß die Herstellung der Prepolymere (A) durch  
5 dieselben Katalysatoren katalysiert wird, die später bei der Aushärtung der fertigen Prepolymerabmischungen auch als Härtungskatalysator (C) dient. Dies hat den Vorteil, daß der Härtungskatalysator (C) bereits in dem Prepolymer (A) enthalten ist und bei der Compoundierung der fertigen Prepolymer-  
10 abmischung nicht mehr gesondert zugegeben werden muß. Selbstverständlich können dabei anstelle eines Katalysators auch Kombinationen mehrerer Katalysatoren eingesetzt werden.

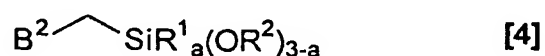
Um bei Raumtemperatur eine schnelle Aushärtung der Abmischungen aus den Prepolymeren (A) zu erreichen, kann gegebenenfalls ein Härtungskatalysator (C) zugesetzt werden. Wie bereits erwähnt kommen hier u.a. die zu diesem Zwecke üblicherweise verwendeten organischen Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat,  
20 Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndioctoat etc., in Frage. Des weiteren können auch Titanate, z.B. Titan(IV)isopropylat, Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Eisen(III)-acetylacetonat, oder auch Amine, z.B. Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en,  
25 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin, N-Ethylmorpholinin etc., eingesetzt werden. Auch organische oder anorganische Brönstedsäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure oder Benzoylchlorid, Salzsäure, Phosphorsäure deren Mono- und/oder Diester, wie z.B. Butylphosphat, (Iso-) Propylphosphat, Dibutylphosphat etc., sind als Katalysatoren  
30 [C] geeignet. Daneben können hier aber auch zahlreiche weitere organische und anorganische Schwermetallverbindungen sowie organische und anorganische Lewissäuren oder -basen eingesetzt werden. Zudem kann die Vernetzungsgeschwindigkeit auch durch  
35 die Kombination verschiedener Katalysatoren bzw. von Katalysatoren mit verschiedenen Cokatalysatoren weiter gesteigert bzw. genau auf den jeweiligen Bedarf hin abgestimmt

werden. Dabei werden Abmischungen deutlich bevorzugt, die  
Prepolymere (A) mit hochreaktiven Alkoxysilylgruppen der  
allgemeinen Formel [1] enthalten, und somit keine  
schwermetallhaltigen Katalysatoren (C) benötigen, um auch bei  
5 Raumtemperatur ausreichend kurze Härtingszeiten zu erreichen.

Der Einsatz von Prepolymeren (A) mit Silantermini der  
allgemeinen Formel [1] hat zudem den besonderen Vorteil, daß  
sich so auch Massen (M) herstellen lassen, welche  
10 ausschließlich Ethoxysilylgruppen enthalten, d.h. Silylgruppen  
der allgemeinen Formel [1] mit  $R^2 = \text{Ethyl}$ . Diese Massen (M)  
sind gegenüber Feuchtigkeit so reaktiv, daß sie auch ohne  
Zinnkatalysatoren mit hinreichend hoher Geschwindigkeit  
aushärten, obgleich Ethoxysilylgruppen generell weniger reaktiv  
15 sind als die entsprechenden Methoxysilylgruppen. So sind auch  
mit ethoxysilanterminierten Polymeren (A) zinnfreie Systeme  
möglich. Derartige Polymerabmischungen (M), die ausschließlich  
ethoxysilanterminierte Polymere (A) enthalten, besitzen den  
Vorteil, daß sie beim Härten lediglich Ethanol als Spaltprodukt  
20 freisetzen. Sie stellen eine bevorzugte Ausführungsform dieser  
Erfindung dar.

Die Prepolymer (A) werden bevorzugt in Abmischungen eingesetzt,  
die neben den bei der Prepolymersynthese im Überschuß  
25 zugegebenen Silanen (A2) noch weitere niedermolekulare  
Alkoxysilane (D) enthalten. Diese Alkoxysilane (D) können dabei  
mehrere Funktionen übernehmen. So können sie beispielsweise als  
Wasserfänger dienen, d.h. sie sollen eventuell vorhandene  
Feuchtigkeitsspuren abfangen und so die Lagerstabilität der  
30 entsprechenden silanvernetzenden Massen (M) erhöhen. Selbst-  
verständlich müssen diese zumindest eine vergleichbar hohe  
Reaktivität gegenüber Feuchtigkeitsspuren besitzen wie das  
Prepolymer (A). Geeignet als Wasserfänger sind daher vor allem  
hochreaktive Alkoxysilane (D) der allgemeinen Formel [4]

35



wobei

$B^2$  eine  $R^3O-CO-NH-$ ,  $R^3R^3N-CO-NH-$ ,  $OR^3-$ ,  $SR^3-$ ,  $NH_2-$ ,  $NHR^3-$  oder  $N(R^3)_2$ -Gruppe bedeutet und

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $a$  die bei der allgemeinen Formel [1] angegebenen Bedeutungen aufweisen. Ein besonders bevorzugter Wasserfänger ist dabei das Carbamatosilan, bei dem  $B^2$  eine  $R^3O-CO-NH$ -Gruppe darstellt.

Des weiteren können die niedermolekularen Alkoxysilane (D) auch als Vernetzer und/oder Reaktivverdünner dienen. Zu diesem Zweck sind prinzipiell sämtliche Silane geeignet, die über reaktive Alkoxysilylgruppen verfügen, über die sie während der Aushärtung der Polymerabmischung mit in das entstehende dreidimensionale Netzwerk eingebaut werden können. Die Alkoxysilane (D) könnten dabei zu einer Steigerung der Netzwerkdichte und damit zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Reißfestigkeit, der ausgehärteten Masse beitragen. Zudem können sie auch die Viskosität der entsprechenden Prepolymerabmischungen senken. Als Alkoxysilane (D) eignen sich in dieser Funktion beispielsweise Alkoxymethyltrialkoxysilane und Alkoxymethyldialkoxysilane. Als Alkoxygruppen werden dabei Methoxy- und Ethoxygruppen bevorzugt. Zudem können auch die preisgünstigen Alkyltrimethoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan sowie Vinyl- oder Phenyltrimethoxysilan, sowie deren Teilhydrolysate geeignet sein.

Auch können die niedermolekularen Alkoxysilane (D) als Haftvermittler dienen. Hier können vor allem Alkoxysilane eingesetzt werden, die über Aminofunktionen oder Epoxyfunktionen verfügen. Als Beispiele seien  $\gamma$ -Aminopropyltrialkoxysilane,  $\gamma$ -[N-Aminoethylamino]-propyltrialkoxysilane,  $\gamma$ -Glycidoxy-propyltrialkoxysilane sowie sämtliche Silane entsprechend der Formel [4], bei denen  $B^2$  für eine stickstoffhaltige Gruppe steht, genannt.

Schließlich können die niedermolekularen Alkoxysilane (D) sogar als Härtungskatalysatoren oder -cokatalysatoren dienen. Zu diesem Zweck eignen sich vor allem sämtliche basischen Aminosilane, wie z.B. sämtliche Aminopropylsilane, N-  
5 Aminoethylaminopropylsilane sowie auch sämtliche Silane entsprechend der Formel [4] soweit es sich bei  $B^2$  um eine  $NH_2$ -,  $NHR^4$ -,  $N(R^4)_2$ -Gruppe handelt.

Die Alkoxysilane (D) können den Prepolymeren (A) zu jedem beliebigen Zeitpunkt zugegeben werden. Soweit sie über keine  
10 NCO-reaktiven Gruppen verfügen, können sie sogar bereits während der Synthese der Prepolymere (A) zugesetzt werden. Dabei können, bezogen auf 100 Gewichtsteile Prepolymer (A), bis zu 100 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 40 Gewichtsteile eines  
15 niedermolekularen Alkoxysilanes (D) zugesetzt werden.

Des weiteren werden Abmischungen aus den alcoxysilantermierten Prepolymeren (A) üblicherweise Füllstoffe (E) zugegeben. Die Füllstoffe (E) führen dabei zu einer erheblichen  
20 Eigenschaftsverbesserung der resultierenden Abmischungen (M). Vor allem die Reißfestigkeit wie auch die Bruchdehnung können durch den Einsatz von geeigneten Füllstoffen erheblich gesteigert werden.

25 Als Füllstoffe (E) eignen sich dabei sämtliche Materialien, wie sie im Stand der Technik vielfach beschrieben sind. Beispiele für Füllstoffe sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50  $m^2/g$ , wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat,  
30 Zeolithe, Calciumcarbonat, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen-, oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver; verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50  
35  $m^2/g$ , wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Ruß, wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige

Füllstoffe, wie Asbest sowie Kunststofffasern. Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch Verätherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Es kann eine  
5 Art von Füllstoff (E), es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen (E) eingesetzt werden.

Die Füllstoffe (E) werden bevorzugt in einer Konzentration von 0-90 Gew.-% bezogen auf die fertige Abmischung eingesetzt,  
10 wobei Konzentrationen von 30-70 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer bevorzugten Anwendung werden Füllstoffkombinationen (E) eingesetzt, die neben Calciumcarbonat noch pyrogene Kieselsäure und/oder Ruß enthalten.

15 Auch Massen (M), welche keine Füllstoffe (E) enthalten, sind bevorzugt. So besitzen die Prepolymere (A) nach der Aushärtung bereits eine relativ hohe Reißdehnung, so daß sie auch ungefüllte Massen (M) ermöglichen. Vorteile ungefüllter Massen (M) sind deutlich niedrigere Viskosität sowie Transparenz.  
20

Die Massen (M) können zudem auch noch geringe Mengen eines organischen Lösungsmittels (F) enthalten. Dieses Lösungsmittel dient dabei der Erniedrigung der Viskosität der unvernetzten Massen. Als Lösungsmittel (F) kommen prinzipiell sämtliche  
25 Lösungsmittel sowie Lösemittelmischungen in Betracht. Als Lösungsmittel (F) werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die über ein Dipolmoment verfügen. Besonders bevorzugte Lösungsmittel verfügen über ein Heteroatom mit freien Elektronenpaaren, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können.  
30 Bevorzugte Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether wie z.B. t-Butyl-methylether, Ester, wie z.B. Ethylacetat oder Butylacetat sowie Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol sowie die verschiedenen Regioisomere des Propanols und Butanols. Die Lösungsmittel (F) werden bevorzugt in einer Konzentration von  
35 0-20 Vol.-% bezogen auf die fertigen Massen (M), incl. aller Füllstoffe (E) eingesetzt, wobei Lösungsmittelkonzentrationen von 0-5 Vol.-% besonders bevorzugt sind.

Die Massen (M) können als weitere Komponenten an sich bekannte Hilfsstoffe, wie von den Komponenten (D) abweichende Wasserfänger und/oder Reaktivverdünner sowie Haftvermittler, Weichmacher, Thixotropiermittel, Fungizide, Flammschutzmittel, Pigmente etc. enthalten. Auch Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Radikalfänger sowie weitere Stabilisatoren können den Massen (M) zugesetzt werden. Zur Erzeugung der jeweils gewünschten Eigenschaftsprofile, sowohl der unvernetzten Massen (M) als auch der ausgehärteten Massen (M), sind derartige Zusätze in der Regel unverzichtbar.

Für die Massen (M) existieren zahllose verschiedene Anwendungen im Bereich der Kleb-, Dicht- und Fugendichtstoffe, Oberflächenbeschichtungen sowie auch bei der Herstellung von Formteilen. Auf Grund ihrer verbesserten Reißfestigkeit sind die Massen (M) besonders für Klebstoffanwendungen geeignet. Der Einsatz der Prepolymere (A) in Klebstoffen ist daher bevorzugt. Dabei sind sie für zahllose unterschiedliche Untergründe, wie z.B. mineralische Untergründe, Metalle, Kunststoffe, Glas, Keramik etc., geeignet.

Die Massen (M), können dabei sowohl in reiner Form als auch in Form von Lösungen oder Dispersionen zum Einsatz kommen.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Soweit nicht anders angegeben sind alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Als Maß für die Reaktivitäten der Massen (M), bzw. für die Reaktivitäten der nicht erfindungsgemäßen Polymerabmischungen in den Vergleichsbeispielen sind jeweils die Hautbildungszeiten angegeben. Unter Hautbildungszeiten ist dabei diejenige Zeitspanne zu verstehen, die nach dem Ausbringen der Masse (M), an die Luft vergeht, bis die Polymeroberfläche soweit gehärtet



ist, daß nach einer Berührung dieser Oberfläche mit einem Bleistift weder Masse (M) daran haften bleibt, noch eine Fadenbildung auftritt.

5    **Beispiel 1:**

**Herstellung von N-Cyclohexyl-aminomethyl-dimethoxysilan:**

1486,5 g (15 mol) Cyclohexylamin und 600 g Cyclohexan als Lösungsmittel werden in einem 4 Liter 4-Hals-Kolben komplett vorgelegt und anschließend mit Stickstoff inertisiert. Man  
10    heizt auf eine Temperatur von 85 °C auf und tropft 773,4 g (5 mol) Chlormethyl-methyldimethoxysilan über 2 h zu (Temperatur < 95 °C) und rührt für weitere 2 Stunden bei 95 °C. Nach einer Zugabe von ca. 300 g des Silans fällt vermehrt Cyclohexylamin-hydrochlorid als Salz aus, jedoch bleibt die  
15    Suspension bis zum Dosierende gut rührbar. Die Suspension wird über Nacht stehen lassen und dann mit ca. 300 ml Cyclohexan versetzt. Im Teilvakuum wird das überschüssige Amin und das Lösungsmittel Cyclohexan bei 60 - 70 °C destillativ entfernt. Der Rückstand wird abgekühlt und mit weiteren 300 ml Cyclohexan  
20    versetzt, um das Hydrochlorid vollständig zu fällen. Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel wiederum im Teilvakuum bei 60 - 70 °C entfernt. Der Rückstand wird destillativ gereinigt (106 - 108 °C bei 15 mbar). Es wird eine Ausbeute von 761 g, d.h. 70% der Theorie erreicht, bei einer  
25    Produktreinheit von ca. 99,5 %.

**Beispiel 2:**

**Herstellung von Methoxymethyltrimethoxysilan (MeO-TMO):**

Zu 315 ml Methanol werden unter leichter Rührung 68 g  
30    (1,26 mol) Natriummethanolat zugegeben. Nachdem sich das Natriummethanolat bei 65 °C vollständig gelöst hat, werden 205 g (1,2 mol) Chlormethyltrimethoxysilan innerhalb von 2 h bei einer Temperatur von 45 - 50 °C zugetropft. Bei der leicht exothermen Neutralisation fällt NaCl aus. Danach wird unter  
35    langsamen Abkühlen auf 25 °C 1 Stunde nachgerührt. NaCl wird über eine Fritte por. 3 filtriert und mit wenig Methanol nachgewaschen.

Im Teilvakuum wird das Lösungsmittel Methanol bei 60 °C entfernt. Der Rückstand wird destillativ gereinigt (78 - 93 °C bei 90 mbar). Es wird eine Ausbeute von 140 g, d.h. 70 % der Theorie erreicht.

### Beispiel 3:

#### Herstellung von Trimethoxysilylmethylcarbaminsäuremethylester (C-TMO):

61,3 g (7,56 mol) extra fein gemahlenes Kaliumisocyanat werden in einem 1 Liter 4-Hals-Kolben eingewogen. Anschließend werden 404 g (0,51 l, 12,6 mol) Methanol, 184,0 g (0,196 l) Dimethylformamid sowie 100,7 g (0,59 mol) Chlormethyltrimethoxysilan eingefüllt. Unter Rühren wird die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt und insgesamt 10 h unter Rückfluß gehalten, wobei die Siedetemperatur von 100 °C auf 128 °C ansteigt und dann stabil bleibt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das gebildete Kaliumchlorid über eine Nutsche abgetrennt und der Filterkuchen mit 1,1 l Methanol gewaschen. Im Rotationsverdampfer werden die Lösungsmittel Methanol und Dimethylformamid entfernt. Die verbliebenen Mengen an Kaliumchlorid werden abgetrennt. Die Rohlösung wird destillativ gereinigt (Kopftemperatur 79 - 85 °C bei 3 mbar). Insgesamt konnten 60,4 g (53 % d. Th. [114 g]) C-TMO erhalten werden.

### Beispiel 4:

#### Herstellung eines Prepolymers (A):

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 152 g (16 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 9500 g/mol (Acclaim® 12200 der Fa. Bayer) vorgelegt und 30 Minuten bei 80 °C im Vakuum entwässert. Anschließend wird die Heizung entfernt und unter Stickstoff 7,1 g (32 mmol) Isophorondiisocyanat und 80 mg Dibutylzinndilaurat (entspricht einem Zinngehalt von 100ppm) zugegeben. Nun werden 60 Minuten bei 80 °C gerührt. Das erhaltene NCO-terminierte Polyurethan-prepolymer wird danach auf 75 °C abgekühlt und mit 13,9 g

(64 mmol, entspricht einem Überschuß von 100 %) *N*-Cyclohexylaminomethyltrimethoxymethylsilan versetzt und 60 min bei 80 °C gerührt. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen.  
 5 Man erhält ein leicht trübes Prepolymer, daß sich bei 20 °C mit einer Viskosität von 77 Pas problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.

#### Herstellung von Prepolymerabmischungen (M):

- 10 Allgemeine Vorschrift (Die konkreten Mengenangaben für die einzelnen Komponenten können der Tabelle 1 entnommen werden. Sind einzelnen Komponenten dabei nicht vorhanden, wird auf die jeweiligen Einarbeitungsschritte verzichtet):
- 15 Zu dem oben beschriebenen Prepolymer (A) wird Carbamatomethyltrimethoxysilan (C-TMO - hergestellt nach Beispiel 3) zugegeben und 15 Sekunden lang bei 27000 rpm in einem Speedmixer (DAC 150 FV der Firma Hausschild) gemischt. Dann werden Kreide (BLR 3 der Firma Omya), HDK V 15 (Wacker  
 20 Chemie GmbH, Germany) und Methoxymethyltrimethoxysilan (MeO-TMO hergestellt nach Beispiel 2) zugegeben und 2 mal 20 Sekunden bei einer Umdrehung von 30000 rpm gemischt. Schließlich wird Aminopropyltrimethoxysilan (A-TMO - Silquest® A1110® der Firma Crompton) hinzugegeben und ebenfalls 20 Sekunden bei einer  
 25 Umdrehung von 30000 rpm gemischt.

Tabelle 1:

Ansatznummer	Bsp. 4-1	Bsp. 4-2	Bsp. 4-3
Polymer	96%	65%	60%
Kreide BLR 3	-	30%	30%
HDK V-15	-	-	5%
Silan1	-	1% C-TMO	1% C-TMO
Silan2	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO
Silan3	2% A-TMO	2% A-TMO	2% A-TMO

#### Vergleichsbeispiel 1:

- 30 Dieses Vergleichsbeispiel bezieht sich auf das Beispiel 4.

Jedoch wird kein Überschuß an *N*-Cyclohexylaminomethyl-dimethoxymethylsilan verwendet.

#### Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Prepolymers:

5 In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 152 g (16 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 9500 g/mol (Acclaim® 12200 der Fa. Bayer) vorgelegt und 30 Minuten bei 80 °C im Vakuum entwässert. Anschließend wird 10 die Heizung entfernt und unter Stickstoff 7,1 g (32 mmol) Isophorondiisocyanat und 80 mg Dibutylzinndilaurat zugegeben. Nun werden 60 Minuten bei 80 °C nachgerührt. Das erhaltene NCO-terminierte Polyurethanprepolymer wird danach auf 75 °C abgekühlt und mit 6,96 g (32 mmol) *N*-Cyclohexylaminomethyl- 15 dimethoxymethylsilan versetzt und 60 min bei 80 °C gerührt. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält ein leicht trübes Prepolymer, daß sich bei 20 °C mit einer Viskosität von 278 Pas problemlos gießen und 20 weiterverarbeiten läßt.

#### Herstellung nicht erfindungsgemäßer Prepolymerabmischungen:

Allgemeine Vorschrift (Die konkreten Mengenangaben für die einzelnen Komponenten können der Tabelle 2 entnommen werden. 25 Sind einzelnen Komponenten dabei nicht vorhanden, wird auf die jeweiligen Einarbeitungsschritte verzichtet):

Zu dem oben beschriebenen Prepolymer wird Carbamatomethyl-trimethoxysilan (C-TMO hergestellt nach Beispiel 3) zugegeben 30 und 15 Sekunden lang bei 27000 rpm in einem Speedmixer (DAC 150 FV der Firma Hausschild) gemischt. Dann werden Kreide (BLR 3 der Firma Omya), HDK V.15 (Wacker Chemie GmbH, Germany) und Methoxymethyltrimethoxysilan (MeO-TMO hergestellt nach Beispiel 2) und 2 mal 20 Sekunden bei einer Umdrehung von 30000 rpm 35 gemischt. Schließlich wird Aminopropyltrimethoxysilan (A-TMO Silquest® A1110 der Firma Crompton) hinzugegeben und ebenfalls 20 Sekunden bei einer Umdrehung von 30000 rpm gemischt.

Tabelle 2:

Ansatznummer	Vbsp. 1-1	Vbsp. 1-2	Vbsp. 1-3
Polymer	96%	65%	60%
Kreide BLR 3	-	30%	30%
HDK V-15	-	-	5%
Silan1	-	1% C-TMO	1% C-TMO
Silan2	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO
Silan3	2% A-TMO	2% A-TMO	2% A-TMO

## 5 Beispiel 5:

**Eigenschaften der ausgehärteten Prepolymerabmischungen**

Dieses Beispiel zeigt die Eigenschaften und die Herstellung der Probekörper von Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 1:

- 10 Die fertigen Prepolymerabmischungen werden mit Hilfe eines Rakels in eine 2 mm hohe Teflon®-Form verstrichen, wobei die Durchhärtegeschwindigkeit ca. 2 mm am Tag beträgt. Nach zweiwöchiger Lagerung werden SI-Prüfkörper ausgestanzt, deren
- 15 Zugeigenschaften nach EN ISO 527-2 an der Z010 der Firma Zwick vermessen werden. Die dabei bestimmten Eigenschaften der jeweiligen Prepolymerabmischungen sind in Tabelle 3 aufgelistet. Dabei sind die Abmischungen von
- Beispiel 4.1, Vergleichsbeispiel 1.1
  - Beispiel 4.2, Vergleichsbeispiel 1.2
  - 20 • Beispiel 4.3, Vergleichsbeispiel 1.3
- jeweils identisch und unterscheiden sich nur durch das eingesetzte Prepolymer. d.h. die Eigenschaften dieser Massen können jeweils direkt miteinander verglichen werden.

Tabelle 3:

Ansatznummer	Bsp. 4-1	Bsp. 4-2	Bsp. 4-3
Hautbildungszeit	> 2 Std.	> 2 Std.	55 min
Zugfestigkeit [MPa]	1,02	1,82	2,49
Reißdehnung [%]	561,76	507,99	511,28
Modul [MPa]	0,24	0,53	0,98
Shorehärte	22	37	41

Ansatznummer	Vbsp. 1-1	Vbsp. 1-2	Vbsp. 1-3
Hautbildungszeit	50 min	45 min	35 min
Zugfestigkeit [MPa]	0,71	1,02	1,02
Reißdehnung [%]	515,68	641,75	353,2
Modul [MPa]	0,09	0,16	0,34
Shorehärte	6	6	19

**Beispiel 6:****5 Herstellung eines Prepolymers (A):**

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 160 g (40 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 4000 g/mol vorgelegt und 30 Minuten bei 80 °C im Vakuum  
 10 entwässert. Anschließend wird die Heizung entfernt und unter Stickstoff 12,43 g (56 mmol) Isophorondiisocyanat und 80 mg Dibutylzinndilaurat zugegeben. Es wird für 60 Minuten bei 80 °C nachgerührt. Das erhaltene NCO-terminierte Polyurethan-  
 15 prepolymer wird danach auf 75 °C abgekühlt und mit 11,13 g (51,2 mmol - entspricht einem Überschuß von 60 %) N-Cyclohexylaminomethyldimethoxymethylsilan versetzt und 60 min bei 80 °C gerührt. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält ein leicht trübes Prepolymer, daß sich  
 20 bei 20 °C mit einer Viskosität von 155 Pas problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.

**Herstellung von Prepolymerabmischungen (M):**

Allgemeine Vorschrift (Die konkreten Mengenangaben für die  
 25 einzelnen Komponenten können der Tabelle 4 entnommen werden.

Sind einzelnen Komponenten dabei nicht vorhanden, wird auf die jeweiligen Einarbeitungsschritte verzichtet):

Zu dem oben beschriebenen Prepolymer wird

- 5 Carbamatomethyltrimethoxysilan (C-TMO hergestellt nach Beispiel 3) zugegeben und 15 Sekunden lang bei 27000 rpm in einem Speedmixer (DAC 150 FV der Firma Hausschild) gemischt. Dann werden Kreide (BLR 3 der Firma Omya), HDK V 15 (Wacker Chemie GmbH, Germany) und Methoxymethyltrimethoxysilan (MeO-TMO
- 10 hergestellt nach Beispiel 2) zugegeben und 2 mal 20 Sekunden bei einer Umdrehung von 30000 rpm gemischt. Schließlich wird Aminopropyltrimethoxysilan (A-TMO Silquest® A1110 der Firma Crompton) hinzugegeben und ebenfalls 20 Sekunden bei einer Umdrehung von 30000 rpm gemischt.

15

Tabelle 4:

Ansatznummer	Vbsp. 2-1	Vbsp. 2-2	Vbsp. 2-3
Polymer [%]	96%	65%	60%
Kreide BLR 3 [%]	-	30%	30%
HDK V-15 [%]	-	-	5%
Silan 1 [%]	-	1% C-TMO	1% C-TMO
Silan 2 [%]	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO
Silan 3 [%]	2% A-TMO	2% A-TMO	2% A-TMO

#### Vergleichsbeispiel 2:

- Dieses Vergleichsbeispiel bezieht sich auf das Beispiel 5.
- 20 Jedoch wird kein Überschuß an N-Cyclohexylaminomethyl-dimethoxymethylsilan verwendet.

#### Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Prepolymers:

- In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und
- 25 Heizmöglichkeiten werden 160 g (40 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 4000 g/mol vorgelegt und 30 Minuten bei 80 °C im Vakuum entwässert. Anschließend wird die Heizung entfernt und unter Stickstoff 12,43 g (56 mmol) Isophorondiisocyanat und 80 mg
- 30 Dibutylzinndilaurat zugegeben. Es wird für 60 Minuten bei 80 °C nachgerührt. Das erhaltene NCO-terminierte Polyurethan-

prepolymer wird danach auf 75 °C abgekühlt und mit 6,96 g (32 mmol) *N*-Cyclohexylaminomethyl-dimethoxymethylsilan versetzt und 60 min bei 80 °C gerührt. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine

5 Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält ein leicht trübes Prepolymer, daß sich bei 20 °C mit einer Viskosität von 285 Pas problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.

#### Herstellung von Prepolymerabmischungen (M)

- 10 Allgemeine Vorschrift (Die konkreten Mengenangaben für die einzelnen Komponenten können der Tabelle 5 entnommen werden. Sind einzelnen Komponenten dabei nicht vorhanden, wird auf die jeweiligen Einarbeitungsschritte verzichtet):
- 15 Zu dem oben beschriebenen Prepolymer (A) wird Carbamatomethyltrimethoxysilan (C-TMO hergestellt nach Beispiel 3) zugegeben und 15 Sekunden lang bei 27000 rpm in einem Speedmixer (DAC 150 FV der Firma Hausschild) gemischt. Dann werden Kreide (BLR 3 der Firma Omya), HDK V 15 (Wacker
- 20 Chemie GmbH, Germany) und Methoxymethyltrimethoxysilan (MeO-TMO hergestellt nach Beispiel 2) zugegeben und 2 mal 20 Sekunden bei einer Umdrehung von 30000 rpm gemischt. Schließlich wird Aminopropyltrimethoxysilan (A-TMO Silquest® A1110 der Firma Crompton) hinzugegeben und ebenfalls 20 Sekunden bei einer
- 25 Umdrehung von 30000 rpm gemischt.

Tabelle 5:

Ansatznummer	Vbsp. 2-1	Vbsp. 2-2	Vbsp. 2-3
Polymer [%]	96%	65%	60%
Kreide BLR 3 [%]	-	30%	30%
HDK V-15 [%]	-	-	5%
Silan1 [%]	-	1% C-TMO	1% C-TMO
Silan2 [%]	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO	2% MeO-TMO
Silan3 [%]	2% A-TMO	2% A-TMO	2% A-TMO

#### Beispiel 7:

- 30 Eigenschaften der ausgehärteten Prepolymerabmischungen



Dieses Beispiel zeigt die Eigenschaften und die Herstellung der Probekörper von Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 2:

- Die fertigen Prepolymerabmischungen werden mit Hilfe eines Rakels in eine 2 mm hohe Teflon®-Form verstrichen, wobei die Durchhärtegeschwindigkeit ca. 2 mm am Tag beträgt. Nach zweiwöchiger Lagerung werden S1-Prüfkörper ausgestanzt, deren Zugeigenschaften nach EN ISO 527-2 an der Z010 der Firma Zwick vermessen werden. Die dabei bestimmten Eigenschaften der jeweiligen Prepolymerabmischungen sind in Tabelle 7 aufgelistet. Dabei sind die Abmischungen von
- Beispiel 5.1, Vergleichsbeispiel 2.1
  - Beispiel 5.2, Vergleichsbeispiel 2.2
  - Beispiel 5.3, Vergleichsbeispiel 2.3
- jeweils identisch und unterscheiden sich nur durch das eingesetzte Prepolymer. D.h. die Eigenschaften dieser Massen können jeweils direkt miteinander verglichen werden.

Tabelle 7:

Ansatznummer	Bsp. 5-1	Bsp. 5-2	Bsp. 5-3
Hautbildungszeit	>2 Std.	> 2 Std.	18 min
Zugfestigkeit [MPa]	0,49	1,29	3,81
Reißdehnung [%]	278,01	418,13	606,78
Modul [MPa]	0,25	0,5	1,3
Shorehärte	20	31	46
Ansatznummer	Vbsp. 2-1	Vbsp. 2-2	Vbsp. 2-3
Hautbildungszeit	> 1,5 Std.	> 1,5 Std.	2 min
Zugfestigkeit [MPa]	0,47	1,08	2,58
Reißdehnung [%]	291,95	473,14	512,31
Modul [MPa]	0,18	0,34	0,85
Shorehärte	15	20	38

### Patentansprüche:

1. Prepolymere (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel [1]



wobei

- A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-, -S-,  
- (R<sup>3</sup>)N-, -O-CO-N(R<sup>3</sup>)-, -N(R<sup>3</sup>)-CO-O-, -NH-CO-NH-, -N(R<sup>4</sup>)-CO-  
NH-, -NH-CO-N(R<sup>4</sup>)-, -N(R<sup>4</sup>)-CO-N(R<sup>4</sup>)-,

- R<sup>1</sup> einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

- R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω-Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

- R<sup>3</sup> Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest oder einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Arylrest,

- R<sup>4</sup> einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest oder einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Arylrest und

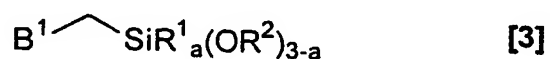
a den Wert 0, 1 oder 2 bedeuten,

wobei die Prepolymere (A) erhältlich sind durch Umsetzung von

isocyanatfunktionellen Prepolymeren (A1) mit Alkoxysilanen (A2), die über mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen,

sowie gegebenenfalls weiteren Komponenten, mit der Maßgabe, daß die Alkoxysilane (A2) im Überschuß eingesetzt werden, so daß ein Verhältnis von isocyanatreaktiven Gruppen zu Isocyanatgruppen von mindestens 1,2:1 besteht.

2. Prepolymere (A) nach Anspruch 1, bei denen  $R^1$  Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen bedeutet.
3. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 oder 2, bei denen  $R^2$  Methyl- oder Ethylgruppen bedeutet.
4. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 bis 3, bei deren Herstellung das Verhältnis von isocyanatreaktiven Gruppen zu Isocyanatgruppen von 1,4:1 bis 4:1 beträgt.
5. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 bis 4, bei deren Herstellung Alkoxysilane (A2) der allgemeinen Formel [3]



eingesetzt werden, wobei  $B^1$  eine OH-, SH-,  $NH_2$ - oder eine  $HR^3N$ -Gruppe bedeutet und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und a die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

6. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 bis 5, bei denen die Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel [1] zu mindestens 50 % aus Dialkoxysilylgruppen ( $a = 1$ ) bestehen.

7. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 bis 6, bei deren Herstellung als isocyanatfunktionelle Prepolymere (A1) urethangruppenhaltige Prepolymere (A1) eingesetzt werden, die durch eine Umsetzung von Polyolen (A11) und mit Di- oder Polyisocyanaten (A12) erhältlich sind.

8. Prepolymere (A) nach Anspruch 7, bei denen die Polyole (A11) ein mittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1000 bis 25000 aufweisen.

9. Prepolymere (A) nach Anspruch 7 oder 8, bei denen die Polyole (A11) ausgewählt werden aus hydroxylfunktionellen

Polyethern, Polyestern, Polyacrylaten und -methacrylaten, Polycarbonaten, Polystyrolen, Polysiloxanen, Polyamiden, Polyvinylestern, Polyvinylhydroxiden und Polyolefinen.

- 5 10. Prepolymere (A) nach Anspruch 7 bis 9, bei denen die Di-  
oder Polyisocyanate (A12) ausgewählt werden aus  
Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), Tolylendiisocyanat (TDI),  
Diisocyanatonaphthalin (NDI), Isophorondiisocyanat (IPDI),  
10 perhydriertes MDI (H-MDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI),  
polymerem MDI (P-MDI), Triphenylmethantriisocanat,  
Isocyanurat- und Biuret-triisocyanaten.
11. Prepolymere (A) gemäss nach Anspruch 1 bis 10 enthaltende  
Massen (M).

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No

EP2004/007172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G18/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/018658 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE) 6 March 2003 (2003-03-06) page 3, line 15 - page 6, line 6; claims 1-10; examples 3,4	1-11
X	DE 21 55 258 A (BAYER) 10 May 1973 (1973-05-10) page 2, line 22 - page 11, line 13; claims 1,2; examples 1,9	1-11
A	WO 92/05212 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 2 April 1992 (1992-04-02) page 2, line 14 - page 8, line 4; claims 1,3	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### ° Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 December 2004

Date of mailing of the international search report

21/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No

... EP2004/007172

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03018658	A	06-03-2003	WO 03018658 A1	06-03-2003
			EP 1421129 A1	26-05-2004
			US 2004204539 A1	14-10-2004
DE 2155258	A	10-05-1973	DE 2155258 A1	10-05-1973
			BE 790976 A1	07-05-1973
			ES 408251 A1	16-11-1975
			FR 2158561 A1	15-06-1973
			GB 1382090 A	29-01-1975
			IT 975628 B	10-08-1974
			JP 48055292 A	03-08-1973
			NL 7214916 A	08-05-1973
			US 3895043 A	15-07-1975
WO 9205212	A	02-04-1992	DE 4029505 A1	19-03-1992
			AT 113621 T	15-11-1994
			BR 9106858 A	06-07-1993
			DE 59103444 D1	08-12-1994
			DK 549626 T3	18-04-1995
			WO 9205212 A1	02-04-1992
			EP 0549626 A1	07-07-1993
			ES 2063523 T3	01-01-1995
			JP 6500585 T	20-01-1994
			MX 9101128 A1	04-05-1992
			US 5554709 A	10-09-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

/EP2004/007172

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G18/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/018658 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE) 6. März 2003 (2003-03-06) Seite 3, Zeile 15 - Seite 6, Zeile 6; Ansprüche 1-10; Beispiele 3,4	1-11
X	DE 21 55 258 A (BAYER) 10. Mai 1973 (1973-05-10) Seite 2, Zeile 22 - Seite 11, Zeile 13; Ansprüche 1,2; Beispiele 1,9	1-11
A	WO 92/05212 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 2. April 1992 (1992-04-02) Seite 2, Zeile 14 - Seite 8, Zeile 4; Ansprüche 1,3	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP2004/007172

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03018658	A	06-03-2003	WO 03018658 A1	06-03-2003
			EP 1421129 A1	26-05-2004
			US 2004204539 A1	14-10-2004
DE 2155258	A	10-05-1973	DE 2155258 A1	10-05-1973
			BE 790976 A1	07-05-1973
			ES 408251 A1	16-11-1975
			FR 2158561 A1	15-06-1973
			GB 1382090 A	29-01-1975
			IT 975628 B	10-08-1974
			JP 48055292 A	03-08-1973
			NL 7214916 A	08-05-1973
			US 3895043 A	15-07-1975
WO 9205212	A	02-04-1992	DE 4029505 A1	19-03-1992
			AT 113621 T	15-11-1994
			BR 9106858 A	06-07-1993
			DE 59103444 D1	08-12-1994
			DK 549626 T3	18-04-1995
			WO 9205212 A1	02-04-1992
			EP 0549626 A1	07-07-1993
			ES 2063523 T3	01-01-1995
			JP 6500585 T	20-01-1994
			MX 9101128 A1	04-05-1992
			US 5554709 A	10-09-1996



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**